

Obtenção de triariloxazóis a partir de 1,2-diariletanodionas.

Marcelo Volpatto Marques^{1,2} (PQ), Marcelo Ruthner³ (IC), Luiz Antonio Mazzini Fontoura^{1,3*} (PQ) e Dennis Russowsky² (PQ). Imazzini@uol.com.br

(1) Departamento de Engenharia de Processos (DEPROC), Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC).

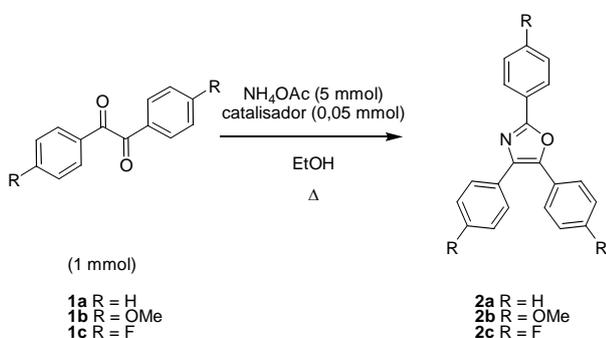
(2) Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

(3) Curso de Química, Universidade Luterana do Brasil (ULBRA)

Palavras Chave: triariloxazóis, benzila, ácidos de Lewis, cloretos metálicos hidratados.

Introdução

Benzila (**1**) e benzoína formam imidazóis e outros heterociclos nitrogenados por reação com amônia. Em 1937, Davidson e colaboradores^{1,2} descreveram os resultados obtidos em estudos sistemáticos envolvendo estes sistemas. A reação de **1** com NH₃ na presença de HOAc, permitiu o isolamento de 2,4,5-trifenilimidazol como produto majoritário e 2,4,5-trifeniloxazol (**2a**) como subproduto. 2,4,5-triarilimidazóis, apresentam aplicações tanto na área da saúde quanto em ciências dos materiais. Apesar da semelhança estrutural entre as duas classes de heterociclos, os oxazóis trissubstituídos têm sido muito pouco estudados. Neste trabalho descrevemos a obtenção dos 2,4,5-trifeniloxazóis **2a-c** por reação entre as benzilas **1a-c** e NH₄OAc catalisada por cloretos metálicos. A reação é apresentada no esquema 1.



Esquema 1. Obtenção de 2,4,5-triariloxazóis.

Foram utilizados como catalisadores MnCl₂.4H₂O, ZnCl₂.2H₂O e SnCl₂.2H₂O. A reação foi conduzida em EtOH (4 mL) a refluxo e foram utilizadas as seguintes quantidades de reagentes: 1 mmol de **1a-c**, 5 mmol de NH₄OAc e 0,05 mmol do catalisador. Tempos reacionais de 4, 6 e 18 h foram testados com o SnCl₂.2H₂O. O procedimento foi ainda estendido para dois derivados da benzila (**1b,c**). Em cada caso, a reação foi interrompida por adição de 4 mL de H₂O sobre a mistura reacional. O sólido obtido foi isolado por filtração à pressão reduzida e lavado com 10 mL de uma mistura de EtOH/H₂O (1:1) Os produtos tiveram sua estrutura confirmada por CG-EM.

Resultados e Discussão

A tabela 1 apresenta as condições reacionais e o rendimento do triariloxazol obtido.

Tabela 1. Obtenção de 2,4,5-triariloxazóis: catalisador, tempo (t) e rendimento (R).

entrada	substrato	catalisador	t (h)	R (%)
1	1a	-	4	15
2	1a	MnCl ₂ .4H ₂ O	4	-
3	1a	ZnCl ₂ .2H ₂ O	4	56
4	1a	SnCl ₂ .2H ₂ O	4	67
5	1a	SnCl ₂ .2H ₂ O	6	84
6	1a	SnCl ₂ .2H ₂ O	18	94
7	1b	SnCl ₂ .2H ₂ O	18	93
8	1c	SnCl ₂ .2H ₂ O	18	79

Na ausência do catalisador, entrada 1, um rendimento de apenas 15 % foi obtido. As entradas 3 e 4 mostram a atividade catalítica de ZnCl₂.2H₂O e SnCl₂.2H₂O. Quando MnCl₂.4H₂O, entrada 2, foi usado, surpreendentemente, não se observou a formação do precipitado. A seguir, a reação na presença de SnCl₂.2H₂O foi conduzida em tempos de 6 e 18 h, entradas 5 e 6 respectivamente. De fato, um aumento no tempo de reação foi acompanhado com um crescimento no rendimento. Por fim, as melhores condições foram aplicadas à 4,4'-difluorbenzila (**2b**) e à 4,4'-dimetoxibenzoína (**2c**). Em ambos os casos, entradas 7 e 8, o produto foi isolado com bons rendimentos.

Conclusões

Triariloxazóis foram obtidos a partir de 1,2-diariletanodionas por reação com amônia catalisada por ácidos de Lewis hidratados. SnCl₂.2H₂O apresentou a maior atividade catalítica.

Agradecimentos

CNPq, CAPES

¹Davidson, D.; Weiss, M.; Jelling, M.; J. Org. Chem. **1937**, 2, 319.

²Davidson, D.; Weiss, M.; Jelling, M.; J. Org. Chem. **1937**, 2, 328.